

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302227 4

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl.

C01B 33/12
G02F 1/1339

(21)Application number : 2000-125652

(71)Applicant : UBE NITTO KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.2000

(72)Inventor : SAKAI KAZUHIKO
SHIYOJI MAKOTO
OKAMOTO NAOKI
KAWASHIMA JUNJI

(54) METHOD FOR PRODUCING SILICA PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an industrially advantageous method for producing silica particles having high particle size accuracy with a simple process in a short time.

SOLUTION: Silica particles are produced by prebaking polyorganosiloxane particles at a temperature lower than the decomposition temperature of the organic group of the polyorganosiloxane by $\leq 100^{\circ}$ C and below the decomposition temperature of the organic group and baking the prebaked product at or above the decomposition temperature of the organic group. More particularly, silica particles having high particle size accuracy are produced by using polyorganosiloxane particles obtained by the hydrolysis and condensation of an alkoxysilane compound having non-hydrolyzable organic group, heat-treating the polyorganosiloxane particles to obtain surface-activated silica particles for seed particles, growing the seed particles with a tetraalkoxysilane or an alkyltrialkoxysilane and optionally heat-treating the product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the silica particle characterized by carrying out baking processing of the polyorganosiloxane particle at the temperature more than the decomposition temperature of the organic radical concerned after being beyond temperature lower 100 degrees C than the decomposition temperature of the organic radical contained in it and carrying out preliminary baking processing in the temperature of the range under of the decomposition temperature of the organic radical concerned.

[Claim 2] General formula (I)

$$R1nSi(OR2)4-n \text{ --- (I)}$$

the inside of a formula, and R1 --- the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and R2 --- the alkyl group of carbon numbers 1-5 --- n shows 1 or 2, when n is 2, even if two R1 is mutually the same, you may differ, and even if two or more OR2 is mutually the same, it may differ. The polyorganosiloxane particle obtained by hydrolyzing the alkoxysilane compound which has the un-hydrolyzing nature organic radical expressed, and condensing is heat-treated, after decomposing the organic radical contained in it and obtaining a silica particle, this silica particle is made into a seed particle, and it is a general formula (II).

$$R3mSi(OR4)4-m \text{ --- (II)}$$

(R3 and R4 show the alkyl group of carbon numbers 1-5 among a formula, respectively.) you may differ, even if they are mutually the same, m shows 0 or 1, and even if two or more OR4 is mutually the same, it may differ. It is the manufacture approach of the silica particle characterized by growing up this seed particle using the alkoxysilane compound expressed, heat-treating when an organic radical is included in the growth particle obtained further, and decomposing the organic radical concerned.

[Claim 3] The approach according to claim 2 the alkoxysilane compound which has the un-hydrolyzing nature organic radical expressed with a general formula (I) is a compound of $n=1$, and the alkoxysilane compound expressed with a general formula (II) is a compound of $m=0$.

[Claim 4] The approach according to claim 2 or 3 a seed particle performs surface activity-ized processing.

[Claim 5] General formula (III)

$$R5kSi(OR6)4-k \text{ --- (III)}$$

the inside of a formula, and R5 --- the alkyl group of carbon numbers 1-5, the aryl group of carbon numbers 6-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-10 --- R6 shows the alkyl group of carbon numbers 1-5, and k shows 1 or 2, when k is 2, even if two R5 is mutually the same, you may differ, and even if two or more OR6 is mutually the same, it may differ. The alkoxysilane compound which has the un-hydrolyzing nature organic radical expressed is hydrolyzed. After condensing, making a polyorganosiloxane particle form and performing surface activity-ized processing to this, Decompose the organic radical which heat-treats and is contained in it, or this polyorganosiloxane particle is heat-treated. After decomposing the organic radical contained in it, the silica particle obtained by performing surface activity-ized processing to this is made into a seed particle. It is the manufacture approach of the silica particle characterized by growing up this seed particle using the alkoxysilane compound expressed with said general formula (II), heat-treating when an organic radical is included in the growth particle obtained further, and decomposing the organic radical concerned.

[Claim 6] The approach according to claim 5 the alkoxysilane compound which has the un-hydrolyzing nature organic radical expressed with a general formula (III) is a compound of $k=1$, and the alkoxysilane compound expressed with a general formula (II) is a compound of $m=0$.

[Claim 7] An approach given in claim 2 which is beyond temperature lower 100 degrees C than the decomposition temperature of the organic radical concerned, and performs heat-treatment for decomposing the organic radical in a particle by carrying out baking processing at the temperature more than the decomposition temperature of the organic radical concerned after carrying out preliminary baking processing at the temperature of the range under of the decomposition temperature of the organic radical concerned thru/or any 1 term of 6.

[Claim 8] The silica particle characterized by being obtained by the approach given in claim 1 thru/or any 1 term of 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is a thing about an advantageous approach for which has a particle size (about 3-10 micrometers) suitable as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc. in more detail, and a mono dispersion [altitude] particle size distribution silica particle is manufactured by simple actuation about amelioration of the manufacture approach of a silica particle for a short time industrially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although it is known conventionally that a mono dispersion silica particle (it may only be hereafter called a mono dispersion silica particle) has useful particle size distribution as various fillers, a ceramic raw material, etc., recently the application as a spacer of a liquid crystal display especially attracts attention, and it is beginning to be used. [0003] The particle of a glass fiber chip or synthetic resin has been conventionally used for the spacer of a liquid crystal display. However, although the glass fiber chip is excellent in the diameter precision of a fiber, dispersion is large to the die length, and a thing long to remainder has a possibility of it being viewed and falling image quality, and has a possibility of damaging the orientation film fabricated on the substrate, a protective coat, a color filter, or an electric element since the edge is sharp. Moreover, since particle-size precision is inferior, the particle of synthetic resin cannot fill the engine performance demanded as a spacer for liquid crystal displays. Therefore, when a more advanced gap precision is required, particle-size precision is good and a thing without a possibility of damaging electric elements, such as orientation film formed on the substrate in the globular form, and a protective coat, a color filter or ITO electric conduction film, is required.

[0004] As what fills these demands, the silica particle obtained hydrolysis and by carrying out a polycondensation in the silicon alkoxide is proposed. This silica particle has high (1) purity, and (2) particle-size precision with little effect on the liquid crystal by the leached moiety is good. (3) which can make the CV value (coefficient of variation) acquired the bottom by formula valve flow coefficient(%) = [the standard deviation (micrometer) of the diameter of a particle] / [mean-particle-diameter (micrometer)] x100 10% or less, since it can be made an almost perfect true ball It has an advantage, like there is no possibility of damaging electric elements, such as orientation film formed on the substrate, and a protective coat, a color filter or ITO electric conduction film, etc.

[0005] Since the silica particle obtained according to hydrolysis and the polycondensation of a silicon alkoxide has the above advantages, many manufacture approaches are proposed until now.

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention is a thing about an advantageous approach for which has a particle size (about 3-10 micrometers) suitable as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc. in more detail, and a mono dispersion [altitude] particle size distribution silica particle is manufactured by simple actuation about amelioration of the manufacture approach of a silica particle for a short time industrially.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Although it is known conventionally that a mono dispersion silica particle (it may only be hereafter called a mono dispersion silica particle) has useful particle size distribution as various fillers, a ceramic raw material, etc., recently the application as a spacer of a liquid crystal display especially attracts attention, and it is beginning to be used.

[0003] The particle of a glass fiber chip or synthetic resin has been conventionally used for the spacer of a liquid crystal display. However, although the glass fiber chip is excellent in the diameter precision of a fiber, dispersion is large to the die length, and a thing long to remainder has a possibility of it being viewed and falling image quality, and has a possibility of damaging the orientation film fabricated on the substrate, a protective coat, a color filter, or an electric element since the edge is sharp. Moreover, since particle-size precision is inferior, the particle of synthetic resin cannot fill the engine performance demanded as a spacer for liquid crystal displays. Therefore, when a more advanced gap precision is required, particle-size precision is good and a thing without a possibility of damaging electric elements, such as orientation film formed on the substrate in the globular form, and a protective coat, a color filter or ITO electric conduction film, is required.

[0004] As what fills these demands, the silica particle obtained hydrolysis and by carrying out a polycondensation in the silicon alkoxide is proposed. This silica particle has high (1) purity, and (2) particle-size precision with little effect on the liquid crystal by the leached moiety is good.

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, it has a particle size (about 3-10 micrometers) suitable as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc., and a mono dispersion [altitude] particle size distribution silica particle can be manufactured by simple actuation in a short time.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the basis of such a situation and aims at the thing which manufacture the high silica particle of particle-size precision [Bure (particle size of the purpose particle - particle size of the obtained particle) of a low CV value and a low particle size] by simple actuation for a short time and for which the advantageous manufacture approach is offered industrially in the approach of calcinating a polyorganosiloxane particle and manufacturing a silica particle.

[0008]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] this invention persons acquired the following knowledge, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to attain said purpose. First, the polyorganosiloxane particle obtained by hydrolyzing the alkoxysilane compound which has an un-hydrolyzing nature organic radical, and condensing is heat-treated, the organic radical contained in it is decomposed, and a silica particle is obtained, and let this particle be a seed particle. Under the present circumstances, in the growth process of degree process, this seed particle may be difficult growth reaction, and, in such a case, performs surface activity-ized processing to this particle by the above-mentioned heat-treatment in front of the actuation which decomposes an organic radical depending on the class of alkoxysilane compound of the raw material to be used, or in the back.

[0009] Next, when an organic radical was included in a growth particle after growing up this seed particle using an alkyltrialkoxysilane compound or a tetra-alkoxysilane compound, the high silica particle of particle-size precision found out being obtained for a short time by heat-treating further and making this organic radical decompose.

[0010] Moreover, if a temperature up is immediately carried out to the temperature more than the decomposition temperature of this organic radical in case the organic radical which heat-treats a particle and is contained in it is decomposed, decomposition of this organic radical and desorption happen rapidly, the disruptive strength of a particle may fall or a particle may break. In order to solve such a problem, after this invention persons repeated research further and did preliminary baking at specific temperature, they found out that the above-mentioned problem could be solved by carrying out actual baking at the temperature more than the decomposition temperature of this organic radical. This invention is completed based on this knowledge.

[0011] That is, this invention is the manufacture approach (the manufacture approach I of this invention is called hereafter.) of the silica particle characterized by carrying out baking processing of the (1) polyorganosiloxane particle at the temperature more than the decomposition temperature of the organic radical concerned after being beyond temperature lower 100 degrees C than the decomposition temperature of the organic radical contained in it and carrying out preliminary baking processing in the temperature of the range under of the decomposition temperature of the organic radical concerned, and [0012]. (2) General formula (I)

$$R_1nSi(OR_2)_{4-n} \quad (I)$$

the inside of a formula, and R1 — the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and R2 — the alkyl group of carbon numbers 1-5 —

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

After teaching 1800g of water, and 15ml of aqueous ammonia of one-mol [1.] concentration to the 12l. separable flask of examples and carrying out churning mixing, methyl trimetoxysilane (it is hereafter written as MTMS.) 180g was added, and just before it continued churning and the upper layer disappeared until the upper layer which consists of MTMS disappears, vinyltrimetoxysilane (it is hereafter written as VTMS.) 18g was added. After VTMS addition, after agitating for 3 hours, 5ml of aqueous ammonia was added 25% of the weight, and the reaction was terminated. In addition, all the above actuation was performed at the room temperature.

[0053] Subsequently, the minute particle was removed with wet classification and the target polyvinyl silsesquioxane (it is hereafter written as PVSO.) / poly methyl silsesquioxane (it is hereafter written as PMSO.) composite particle were obtained. After drying this composite particle, when it observed with the scanning electron microscope (it is hereafter written as SEM.), mean particle diameter was 3.438 micrometers and the CV value was 1.03%.

[0054] Next, the temperature up of this desiccation composite particle was carried out from a room temperature to 400 degrees C the condition for 4l./of air flow rates, after holding for 24 hours and carrying out preliminary baking at that temperature, the temperature up was carried out to 800 degrees C, it held at that temperature for 9 hours, and actual baking was carried out. It cooled to the room temperature after this baking, and the baking particle was taken out. When observed in SEM about this baking particle, mean particle diameter was 2.733 micrometers and the CV value was 0.92%.

[0055] Next, after teaching methanol 626.6g and 401.1g of 25-% of the weight aqueous ammonia to the 2l. separable flask and carrying out churning mixing, the liquid which made this distribute 18g of said baking particles in 102.8g of water was added as seed particle liquid. After agitating for 30 minutes, tetra-ethoxy silane (it is hereafter written as TEOS.) 109.8g was slowly added to this, and it continued agitating to it further overnight, and it was made to end growth reaction after adding seed particle liquid. In addition, all the above actuation was performed at the room temperature.

[0056] The minute particle was removed with wet classification after reaction termination, and the target particle was obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-302227

(P 2 0 0 1 - 3 0 2 2 2 7 A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C01B 33/12		C01B 33/12	Z 2H089
G02F 1/1339	500	G02F 1/1339	500 4G072

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-125652 (P 2000-125652)

(22) 出願日 平成12年 4 月 26 日 (2000. 4. 26)

(71) 出願人 000120010

宇部日東化成株式会社

東京都中央区東日本橋 1 丁目 1 番 7 号

(72) 発明者 阪井 和彦

岐阜県岐阜市藪田西 2 丁目 1 番 1 号 宇部

日東化成株式会社内

(72) 発明者 所司 真

岐阜県岐阜市藪田西 2 丁目 1 番 1 号 宇部

日東化成株式会社内

(74) 代理人 100080850

弁理士 中村 静男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い粒径精度のシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造する工業的に有利な方法を提供する。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より 100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理するシリカ粒子の製造方法、並びに非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物を加水分解、縮合して得られたポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理し、表面活性化されたシリカ粒子を得、これをシード粒子とし、テトラアルコキシシランまたはアルキルトリアルコキシシランで成長させたのち、必要により加熱処理して、高い粒径精度のシリカ粒子を製造する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することを特徴とするシリカ粒子の製造方法。

【請求項2】 一般式 (I)



(式中、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基、 n は1または2を示し、 n が2の場合、2つの R^1 はたがいに同一でも異なってもよく、また、複数の OR^2 はたがいに同一でも異なってもよい。)で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物を加水分解、縮合して得られたポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理し、その中に含まれる有機基を分解してシリカ粒子を得たのち、このシリカ粒子をシード粒子とし、一般式 (II)



(式中、 R^3 および R^4 は、それぞれ炭素数1～5のアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 m は0または1を示し、複数の OR^4 はたがいに同一でも異なってもよい。)で表されるアルコキシシラン化合物を用いて該シード粒子を成長させ、さらに得られた成長粒子中に有機基を含む場合は、加熱処理して当該有機基を分解することを特徴とするシリカ粒子の製造方法。

【請求項3】 一般式 (I) で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物が、 $n=1$ の化合物であり、かつ一般式 (II) で表されるアルコキシシラン化合物が、 $m=0$ の化合物である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 シード粒子が、表面活性化処理を施したものである請求項2または3に記載の方法。

【請求項5】 一般式 (III)



(式中、 R^5 は炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基、 R^6 は炭素数1～5のアルキル基、 k は1または2を示し、 k が2の場合、2つの R^5 はたがいに同一でも異なってもよく、また複数の OR^6 はたがいに同一でも異なってもよい。)で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物を加水分解、縮合してポリオルガノシロキサン粒子を形成させ、これに表面活性化処理を施したのち、加熱処理してその中に含まれる有機基を分解するか、あるいは該ポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理し、その中に含まれる有機基を分解したのち、これに表面活性化処理を施すことにより得られたシリカ粒子をシード粒子とし、前記一般式 (II) で表されるアルコキシシラン化合物を用いて該シード粒

子を成長させ、さらに得られた成長粒子中に有機基を含む場合は、加熱処理して当該有機基を分解することを特徴とするシリカ粒子の製造方法。

【請求項6】 一般式 (III) で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物が、 $k=1$ の化合物であり、かつ一般式 (II) で表されるアルコキシシラン化合物が、 $m=0$ の化合物である請求項5に記載の方法。

【請求項7】 粒子中の有機基を分解するための加熱処理を、当該有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度で予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することにより行う請求項2ないし6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の方法により得られたことを特徴とするシリカ粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ粒子の製造方法の改良に関し、さらに詳しくは、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径(3～10μm程度)を有し、かつ粒径分布が高度に単分散なシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造する工業的に有利な方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、粒径分布が単分散状のシリカ粒子(以下、単に単分散シリカ粒子ということがある)は、各種充填材やセラミックス原料などとして有用であることが知られているが、特に最近では、液晶表示装置のスペーサとしての用途が注目され、使用され始めている。

【0003】液晶表示装置のスペーサには、従来ガラスファイバチップあるいは合成樹脂の微粒子が用いられてきた。しかしながらガラスファイバチップはファイバ径精度には優れているものの、その長さにはばらつきが大きく、余りに長いものは目視され画質を低下するおそれがあり、またその端部が鋭利であるため、基板上に成形された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいは電気素子などを傷つけてしまうおそれがある。また、合成樹脂の微粒子は粒径精度が劣るため、液晶表示装置用スペーサとして要求される性能を満たし得ないことがある。したがって、より高度のギャップ精度を要求される場合には、粒径精度が良く、かつ球形で、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子を傷つけるおそれのないものが要求される。

【0004】これらの要求を満たすものとして、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合することによって得られたシリカ粒子が提案されている。このシリカ粒子は、

(1) 純度が高く、溶出成分による液晶への影響が少な

い

(2) 粒径精度が良く、下式

$$CV(\%) = [\text{微粒子径の標準偏差}(\mu\text{m})] / [\text{平均粒子径}(\mu\text{m})] \times 100$$

で得られるCV値(変動係数)を10%以下とすることができる

(3) ほとんど完全な真球にすることができるため、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子を傷つけるおそれがないなどの利点を有している。

【0005】シリコンアルコキシドの加水分解・重縮合により得られたシリカ粒子は上記のような利点を有するため、これまで数多くの製造方法が提案されている。例えば、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシランを原料に用いたシリカ粒子の製造方法が開示されている(特許第2512835号、特許第2529062号など)。しかしながら、このようなテトラアルコキシシランを原料に用いる方法においては、比較的粒径の大きな粒子を製造する場合、その製法の性格上、多段階の工程(シード粒子の形成→成長→分級→成長→分級→…)を必要とし、多大の手間と時間がかかるのを免れないという欠点があった。

【0006】一方、ポリメチルシルセスキオキサン粉末を、その分子内に有する有機基(メチル基)が分解する温度(500~1300℃)にて焼成することにより、真球状シリカ粒子を製造する方法が開示されている(特公平5-13089号公報)。この方法において、原料として用いるメチルトリアルコキシシランは、上記テトラアルコキシシランと比較すると反応性が高いために、一段階で大粒径化しやすく、短時間で目的とするシリカ粒子を得ることが可能である。しかしながら、一段階でいきなり大きな粒径、例えば3μm以上の粒子を形成させると、どうしても粒子の粒径にバラツキが生じてCV値が高くなる上、ポリメチルシロキサン粒子を焼成してシリカ化する際、粒径の収縮が著しく、目的とするシリカ粒子の最終粒径を精度よく得るのが困難であるなどの問題があった。したがって、この方法で得られるシリカ粒子は、特に高い粒径精度[低CV値、低い粒径のブレ(目的粒子の粒径-得られた粒子の粒径)]が要求される液晶表示装置のスペーサなどの用途には不適であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成してシリカ粒子を製造する方法において、高い粒径精度[低CV値、低い粒径のブレ(目的粒子の粒径-得られた粒子の粒径)]のシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造する工業的に有利な製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、以下の知見を得た。まず、非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物を加水分解、縮合して得られたポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理し、その中に含まれる有機基を分解してシリカ粒子を得、この粒子をシード粒子とする。この際、使用する原料のアルコキシシラン化合物の種類によっては、該シード粒子が次工程の成長工程において、成長反応が困難な場合があり、このような場合には、上記の加熱処理により、有機基を分解する操作の前または後で、該粒子に表面活性化処理を施す。

【0009】次に、このシード粒子を、アルキルトリアルコキシシラン化合物またはテトラアルコキシシラン化合物を用いて成長させたのち、成長粒子中に有機基を含む場合は、さらに加熱処理して該有機基を分解させることにより、高い粒径精度のシリカ粒子が、短時間で得られることを見出した。

【0010】また、粒子を加熱処理して、その中に含まれる有機基を分解する際、該有機基の分解温度以上の温度に直ちに昇温すると、該有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒子の破壊強度が低下したり、粒子が割れる場合がある。本発明者らは、このような問題を解決するために、さらに研究を重ね、特定の温度で予備焼成したのち、該有機基の分解温度以上の温度で本焼成することにより、上記問題を解決し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0011】すなわち、本発明は、

(1) ポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することを特徴とするシリカ粒子の製造方法(以下、本発明の製造方法Iと称す。)、

【0012】(2) 一般式(I)



(式中、R¹は炭素数2~5のアルケニル基、R¹は炭素数1~5のアルキル基、nは1または2を示し、nが2の場合、2つのR¹はたがいに同一でも異なってもよく、また、複数のOR¹はたがいに同一でも異なってもよい。)で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物を加水分解、縮合して得られたポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理し、その中に含まれる有機基を分解してシリカ粒子を得たのち、このシリカ粒子をシード粒子とし、一般式(II)



(式中、R¹およびR¹は、それぞれ炭素数1~5のアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、mは0または1を示し、複数のOR¹はたがいに同一でも異なってもよい。)で表されるアルコキシシラン化合物を用いて、該シード粒子を成長させ、さ

らに得られた成長粒子中に有機基を含む場合は、加熱処理して当該有機基を分解することを特徴とするシリカ粒子の製造方法（以下、本発明の製造方法IIと称す。）、

【0013】(3)一般式(III)

$R^k, Si(OR^k)_k \dots$ (III)

(式中、 R^k は炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基、 R^k は炭素数1～5のアルキル基、 k は1または2を示し、 k が2の場合、2つの R^k はたがいにより同一でも異なってもよく、また複数の OR^k はたがいにより同一でも異なってもよい。)で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物を加水分解、縮合してポリオルガノシロキサン粒子を形成させ、これに表面活性化処理を施したのち、加熱処理してその中に含まれる有機基を分解するか、あるいは該ポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理し、その中に含まれる有機基を分解したのち、これに表面活性化処理を施すことにより得られたシリカ粒子をシード粒子とし、前記一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物を用いて該シード粒子を成長させ、さらに得られた成長粒子中に有機基を含む場合は、加熱処理して当該有機基を分解することを特徴とするシリカ粒子の製造方法（以下、本発明の製造方法IIIと称す。）、および

【0014】(4)上記の製造方法I、製造方法IIまたは製造方法IIIにより得られたことを特徴とするシリカ粒子、を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のシリカ粒子の製造方法においては、製造方法I、製造方法IIおよび製造方法IIIの3つの態様があり、まず製造方法Iについて説明する。本発明の製造方法Iは、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成処理して、その中に含まれる有機基を分解し、シリカ粒子を製造する方法であって、上記ポリオルガノシロキサン粒子としては特に制限はなく、いかなる方法により、得られたものであってもよい。例えば、市販品を用いてもよいし、あるいは本発明者らが先に見出した製造方法（特願平10-268084号）により得られた、シード粒子を成長させてなるポリオルガノシロキサン粒子、特開平6-263875号公報記載の方法により得られたポリオルガノシロキサン粒子、さらには後述の方法により得られたシード粒子やそれを成長させてなるポリオルガノシロキサン粒子などを用いることができる。

【0016】この製造方法Iにおいては、ポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理してシリカ粒子を製造する。

【0017】該ポリオルガノシロキサン粒子に含まれる

有機基の分解温度以上の温度に直ちに昇温して焼成すると、当該有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒子の破壊強度が低下したり、場合によっては急激な収縮に耐えきれず、粒子が割れるなど、好ましくない事態を招来することがある。しかし、本発明のように、当該有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度で予備焼成処理を行ってから、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することにより、上記の好ましくない事態を回避することができる。具体的には、ポリメチルシルセスキオキサン(PMSO)/ポリビニルシルセスキオキサン(PVSO)複合粒子の場合、300～500℃の範囲の温度において3～50時間程度保持して予備焼成処理を行ったのち、600～1300℃の範囲の温度において3～50時間程度保持して焼成処理し、有機基を完全に分解する。

【0018】上記焼成処理における雰囲気としては、有機基を酸化分解してシリカ化するために、酸素濃度が一定以上、例えば10容量%以上、好ましくは50容量%以上、さらに好ましくは100容量%であるのが有利である。

【0019】次に、本発明の製造方法IIについて説明する。本発明の製造方法IIにおいては、まず一般式(I)

$R^n, Si(OR^n)_n \dots$ (I)

(式中、 R^n は炭素数2～5のアルケニル基、 R^n は炭素数1～5のアルキル基、 n は1または2を示し、 n が2の場合、2つの R^n はたがいにより同一でも異なってもよく、また、複数の OR^n はたがいにより同一でも異なってもよい。)で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物を加水分解、縮合して、ポリオルガノシロキサン粒子を形成させる。

【0020】上記一般式(I)において、 R^n で表される炭素数2～5のアルケニル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、その例としてはビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基などが挙げられる。また、 R^n で表される炭素数1～5のアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、その例としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基が挙げられる。

【0021】この一般式(I)で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】本発明の製造方法IIにおいては、前記一般式(I)で表される非加水分解性有機基を有するアルコ

キシシラン化合物を加水分解、縮合させて、ポリオルガノシロキサン粒子を形成させるには、通常アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液の存在下に、該アルコキシシラン化合物を加水分解、縮合させる方法が用いられる。この際用いられるアンモニアやアミンは、該アルコキシシラン化合物の加水分解・縮合反応の触媒である。ここで、アミンとしては、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを好ましく挙げることができる。このアンモニアやアミンは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、毒性が少なく、除去が容易で、かつ安価なことから、アンモニアが好適である。

【0023】また、アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合溶剤にアンモニアおよび／またはアミンを溶解した溶液が挙げられる。ここで、水混和性有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトンなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で水と混合してもよいし、2種以上を組み合わせ水と混合してもよい。

【0024】アンモニアやアミンの使用量としては特に制限はないが、反応開始前の水層のpHが7.5～11.0の範囲になるように選定するのが好ましい。本発明の方法における反応形式としては特に制限はなく、混合均一系反応および2層系反応のいずれも用いることができる。

【0025】まず、混合均一系反応について説明する。この混合均一系反応においては、前記一般式(I)で表されるアルコキシシラン化合物とアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液とを混合し、攪拌しながら、混合均一系にて反応させる。この際の反応温度は、原料のアルコキシシラン化合物の種類などに左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。次に、アルコキシシラン化合物の加水分解、縮合反応により、ポリオルガノシロキサン粒子が生成しはじめてから（反応液が白濁し始めてから）、ある程度反応が進行した時点で、反応系にアンモニアおよび／またはアミンを添加して、反応を終了させる。アンモニアやアミンの添加量は特に制限はないが、反応系のpHが9.0～12.0の範囲になるように選ぶのが望ましい。

【0026】次に、2層系反応について説明する。この2層系反応においては、原料のアルコキシシラン化合物として、前記一般式(I)で表される単独物もしくは混合物の比重が、水性媒体の比重よりも小さなものが用いられる。

【0027】まず、アルコキシシラン化合物とアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液とを、実質上混合することなく、2層状態を保持しながら、界面で反応させる。この反応においては、アルコキシシラン化合物層

とアンモニアやアミン溶液層とが、実質上混合することなく、2層状態を保持するように穏やかに攪拌することが必要である。これにより、上層のアルコキシシラン化合物が加水分解されて下層に移行し、そこでポリオルガノシロキサン粒子が成長する。この際の反応温度は、原料のアルコキシシラン化合物の種類などに左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。

【0028】この2層系反応においては、上層が消失したのち、反応系にアンモニアおよび／またはアミンを添加し、反応を終了させる。アンモニアやアミンの添加量は特に制限はないが、反応系のpHが9.0～12.0の範囲になるように選ぶのが望ましい。このようにして、混合均一系反応または2層系反応により形成されたポリオルガノシロキサン粒子は、湿式分級により微小粒子を取り除いたのち、必要により乾燥処理する。

【0029】次に、このポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理し、その中に含まれる有機基を分解してシリカ粒子を得たのち、このシリカ粒子をシード粒子として用いる。上記加熱処理は、前述の本発明の製造方法Iを採用し、予備焼成したのち、本焼成を行い、有機基を分解する方法が好ましい。

【0030】この本発明の方法IIにおいては、非加水分解性有機基として、アルケニル基を有するアルコキシシラン化合物を用いることから、加熱処理して得られたシリカ粒子は、表面が活性化されているので、そのままシード粒子として用いることができるが、必要に応じ、表面活性化処理を施して、シード粒子として用いることができる。

【0031】この表面活性化処理は、ポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理する前に行ってもよいし、加熱処理後、得られたシリカ粒子に対して行ってもよい。具体的には、ビニルトリメトキシシラン、あるいはメチルトリイソシアネートシランなどのイソシアネート系シラン化合物やポリシラザンなどのシラザン系シラン化合物を、ポリオルガノシロキサン粒子の形成終了時に加えて、該粒子表面に高活性化化合物を付与する方法、また、加熱処理して得られたシリカ粒子を、濃度5～10重量％程度の硝酸溶液中に、50～70℃程度の温度で浸漬処理する方法などを行うことができる。なお、非加水分解性有機基がビニル基であるアルコキシシラン化合物を原料として用いる場合には、表面活性化処理に、ビニルトリメトキシシランを使用するのは無意味である。

【0032】本発明の製造方法IIIにおいては、このようにして得られたシリカ粒子をシード粒子とし、一般式(II)



(式中、 R^1 および R^1 は、それぞれ炭素数1～5のアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 m は0または1を示し、複数の OR^1 はたがいに同一でも異なってもよい。)で表されるアルコキ

シラン化合物を用いて、該シード粒子を成長させる。

【0033】上記一般式(II)において、 R^1 および R^4 で表される炭素数1～5のアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、その例としては、前記一般式(I)における R^1 の説明において例示したものと同一基を挙げることができる。

【0034】この一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- n -プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ- n -プロポキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリ- n -プロポキシシランなどが挙げられる。これらのアルコキシシラン化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】前記一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物によるシード粒子の成長反応は、通常アンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液中にシード粒子を分散させ、これに、一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物をゆっくりと添加し、シード粒子の成長反応を行う。この際の温度は、該アルコキシシラン化合物の種類に左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。

【0036】成長反応終了後、湿式分級により微小粒子を取り除いたのち、乾燥処理する。成長粒子中に有機基が含まれていない場合は、そのまま製品とすることができる。また、有機基が含まれている場合は、さらに加熱処理して該有機基を分解して、完全にシリカ粒子となし、製品とする。この加熱処理は、前述の本発明の製造方法Iを採用し、予備焼成したのち、本焼成を行い、有機基を分解する方法が好ましい。

【0037】本発明の製造方法IIにおいては、前記一般式(I)の非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物として、 $n=1$ の化合物、すなわちアルケニルトリアルコキシシランが好ましく、特にビニルトリメトキシシランが好ましい。一方、前記一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物として、 $m=0$ の化合物、すなわちテトラアルコキシシランが好ましく、特にテトラエトキシシランが好ましい。

【0038】上記テトラエトキシシランを用いてシリカ粒子からなるシード粒子を成長させた場合、成長粒子中に有機基が含まれないので、成長粒子は、通常加熱処理して有機基を分解させる操作を施す必要はない。

【0039】このようにして、高い粒径精度〔低CV値、低い粒径のブレ(目的粒子の粒径-得られた粒子の粒径)〕のシリカ粒子を容易に得ることができる。しかも、この方法により得られたシリカ粒子は、大部分がシード粒子で占められており、シード粒子を成長させた部

分は僅かであるため、極めて短時間に目的のシリカ粒子を製造することができる。

【0040】次に、本発明の製造方法IIIについて説明する。本発明の製造方法IIIにおいては、まず一般式(III)



(式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基、 R^4 は炭素数1～5のアルキル基、 k は1または2を示し、 k が2の場合、2つの R^4 はたがいに同一でも異なってもよく、また複数の OR^4 はたがいに同一でも異なってもよい。)で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物を加水分解、縮合してポリオルガノシロキサン粒子を形成させる。

【0041】上記一般式(III)において、 R^1 のうちの炭素数1～5のアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、その例としては、前記一般式(I)における R^1 の説明において例示したものと同一基を挙げることができる。また、 R^1 のうちの炭素数6～10のアリール基の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられ、炭素数7～10のアラルキル基の例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

【0042】一方、 R^4 で表される炭素数1～5のアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、その例としては、前記一般式(I)における R^1 の説明において例示したものと同一基を挙げることができる。

【0043】この一般式(III)で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジベンジルジメトキシシラン、ジベンジルジエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0044】本発明の製造方法IIIにおいては、前記一般式(III)で表される非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物を加水分解、縮合させて、ポリオルガノシロキサン粒子を形成させる方法としては、前記製造方法IIの場合と同様の方法を用いることができ、反応形式も混合均一系反応および2層系反応のいずれも採用することができる。このようにして、加水分解、縮合させて形成されたポリオルガノシロキサン粒子は、湿式分級により微小粒子を取り除いたのち、必要により乾燥

処理する。

【0045】本発明の製造方法IIIにおいては、このようにして得られたポリオルガノシロキサン粒子に、表面活性化処理を施したのち、加熱処理してその中に含まれる有機基を分解するか、あるいは該ポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理し、その中に含まれる有機基を分解したのち、これに表面活性化処理を施すことにより得られたシリカ粒子をシード粒子として用いる。

【0046】このような表面活性化処理を施すことなく、シリカ粒子をシード粒子として用いた場合、次工程のシード粒子の成長反応を行うのが困難となる。この表面活性化処理は、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、あるいはメチルトリイソシアネートシランなどのイソシアネート系シラン化合物やポリシラザンなどのシラザン系シラン化合物を、ポリオルガノシロキサン粒子の形成終了時に加えて、該粒子表面に高活性化化合物を付与する方法、また加熱処理して得られたシリカ粒子を、濃度5～10重量%程度の硝酸溶液中に、50～70℃程度の温度で浸漬処理する方法などを行うことができる。なお、ビニルトリメトキシシランを加えて、ポリオルガノシロキサン粒子表面にポリビニルシルセスキオキサン(PVSO)を付与する場合、本出願人が先に出願した特願平11-14174号に記載したように、ポリメチルシルセスキオキサンなどのポリオルガノシロキサン成分を芯とし、表面に向って漸次PVSO成分に変化する傾斜構造をとるようにしてもよい。

【0047】また、上記加熱処理は、前述の本発明の製造方法Iを採用し、予備焼成したのち、本焼成を行い、有機基を分解する方法が好ましい。本発明の製造方法IIにおいては、このようにして得られたシリカ粒子をシード粒子とし、前記製造方法IIの場合と同様にして、前記一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物を用いて、該シード粒子を成長させる。

【0048】成長反応終了後、湿式分級により微小粒子を取り除いたのち、乾燥処理する。成長粒子中に有機基が含まれていない場合は、そのまま製品とすることができる。また、有機基が含まれている場合は、さらに加熱処理して該有機基を分解して、完全にシリカ粒子となし、製品とする。この加熱処理は、前述の本発明の製造方法Iを採用し、予備焼成したのち、本焼成を行い、有機基を分解する方法が好ましい。

【0049】本発明の製造方法IIIにおいては、前記一般式(III)の非加水分解性有機基を有するアルコキシシラン化合物として、 $k=1$ の化合物、すなわちトリアルコキシシランが好ましく、より好ましくはアルキルトリアルコキシシランであり、特にメチルトリメトキシシランが好適である。一方、前記一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物として、 $m=0$ の化合物、すなわちテトラアルコキシシランが好ましく、特にテトラエトキシシランが好ましい。上記テトラエトキシシランを

用いてシリカ粒子からなるシード粒子を成長させた場合、成長粒子中に有機基が含まれないので、成長粒子は、通常加熱処理して有機基を分解させる操作を施す必要はない。

【0050】このようにして、高い粒径精度[低CV値、低い粒径のブレ(目的粒子の粒径-得られた粒子の粒径)]のシリカ粒子を容易に得ることができる。しかも、この方法により得られたシリカ粒子は、大部分がシード粒子で占められており、シード粒子を成長させた部分は僅かであるため、極めて短時間に目的のシリカ粒子を製造することができる。

【0051】本発明はまた、前述の製造方法I、製造方法IIまたは製造方法IIIで得られたシリカ粒子をも提供するものである。

【0052】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

2リットルセパラブルフラスコに水1800g、1モル/リットル濃度のアンモニア水15ミリリットルを仕込み攪拌混合したのち、メチルトリメトキシシラン(以下、MTMSと略記する。)180gを添加し、MTMSからなる上層が消失するまで攪拌を続行し、上層が消失する寸前にビニルトリメトキシシラン(以下、VTMSと略記する。)18gを添加した。VTMS添加後、3時間攪拌したのち25重量%アンモニア水5ミリリットルを加え、反応を終了させた。なお、以上の操作は全て室温で行った。

【0053】次いで、湿式分級により微小粒子を取り除き、目的のポリビニルシルセスキオキサン(以下、PVSOと略記する。)/ポリメチルシルセスキオキサン(以下、PMSOと略記する。)複合粒子を得た。この複合粒子を乾燥したのち、走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略記する。)にて観察したところ、平均粒子径が3.438 μ m、CV値が1.03%であった。

【0054】次に、この乾燥複合粒子を、空気流量4リットル/分の条件で、室温から400℃まで昇温し、その温度で24時間保持して予備焼成したのち、800℃まで昇温し、その温度で9時間保持して本焼成した。本焼成後、室温まで冷却し、焼成粒子を取り出した。この焼成粒子についてSEMにて観察したところ、平均粒子径が2.733 μ m、CV値が0.92%であった。

【0055】次に、2リットルセパラブルフラスコにメタノール626.6g、25重量%アンモニア水401.1gを仕込み攪拌混合したのち、これに、前記焼成粒子18gを水102.8gに分散させた液をシード粒子液として添加した。シード粒子液を添加後、30分間攪拌したのち、これに、テトラエトキシシラン(以下、TEOSと略記する。)109.8gをゆっくり添加

し、さらに一晚攪拌し続け成長反応を終了させた。なお、以上の操作は全て室温で行った。

【0056】反応終了後、湿式分級により微小粒子を取り除き、目的の粒子を得た。この粒子の一部を採取し、SEMにて観察したところ、平均粒子径が3.454 μm 、CV値が1.25%であり、かつ凝集物の少ない状態であった。なお、TEOSを用いてシード粒子を成長させ、平均粒子径3.454 μm のシリカ粒子を得るのに、約10日間の日数を必要とした。

【0057】実施例2

5リットルセパラブルフラスコに水4000 g、MTMS 400 gを仕込み1時間攪拌混合したのち、1モル/リットル濃度のアンモニア水1.0ミリリットルを添加して1時間反応させた。次いで、これにVTMS 40 gを添加し、さらに2時間熟成させたのち、25重量%アンモニア水30ミリリットルを添加して反応を終了させた。なお、以上の操作は全て室温で行った。

【0058】次に、湿式分級により微小粒子を取り除き、目的のPVSO/PMSO複合粒子を得た。この複合粒子を乾燥したのち、SEMにて観察したところ、平均粒子径が7.616 μm 、CV値が0.79%であった。

【0059】次に、この乾燥複合粒子を、空気流量4リットル/分の条件で、室温から400℃まで昇温し、その温度で24時間保持して予備焼成したのち、800℃まで昇温し、その温度で9時間保持して本焼成した。本焼成後、室温まで冷却し、焼成粒子を取り出した。この焼成粒子についてSEMにて観察したところ、平均粒子径が6.188 μm 、CV値が0.90%であった。

【0060】次に、2リットルセパラブルフラスコにメタノール427.1 g、25重量%アンモニア水251.6 gを仕込み攪拌混合したのち、これに、前記焼成粒子20 gを水80.8 gに分散させた液をシード粒子液として添加した。シード粒子液を添加後、30分間攪拌したのち、これに、TEOS 80.8 gをゆっくり添加し、さらに一晚攪拌し続け成長反応を終了させた。なお、以上の操作は全て室温で行った。

【0061】反応終了後、湿式分級により微小粒子を取り除き、目的の粒子を得た。この粒子の一部を採取し、SEMにて観察したところ、平均粒子径が6.616 μm 、CV値が0.88%であり、かつ凝集物の少ない状態であった。なお、TEOSを用いてシード粒子を成長させ、平均粒子径6.616 μm のシリカ粒子を得るのに、約10日間の日数を必要とした。

【0062】比較例1

実施例1において、粒子形成時にVTMSを添加しなかったこと以外は、実施例1と同じ条件でPMSO粒子を形成させ、湿式分級したところ、平均粒子径3.326 μm 、CV値が1.09%のPMSO粒子が得られた。

【0063】次に、この乾燥粒子を、空気流量4リット

ル/分の条件で、室温から400℃まで昇温し、その温度で24時間保持して予備焼成したのち、800℃まで昇温し、その温度で9時間保持して本焼成した。本焼成後、室温まで冷却し、焼成粒子を取り出した。この焼成粒子についてSEMにて観察したところ、平均粒子径が2.640 μm 、CV値が0.98%であった。

【0064】次に、2リットルセパラブルフラスコにメタノール626.6 g、25重量%アンモニア水401.1 gを仕込み攪拌混合したのち、これに、前記焼成粒子18 gを水102.8 gに分散させた液をシード粒子液として添加した。シード粒子液を添加後、30分間攪拌したのち、これに、TEOS 109.8 gをゆっくりと添加し、さらに一晚攪拌し続け成長反応を終了させた。なお、以上の操作は全て室温で行った。

【0065】反応終了後、沈降速度差を利用した湿式分級を試みたが、粒子同士の癒着や凝集が多く認められ、湿式分級ができなかった。また、超音波照射によっても分散させることができなかった。さらに、成長反応の条件を若干変更して、再度TEOSによる成長を試みたが、TEOSがゲル化するなどして、単分散粒子を取り出すことは不可能であった。

【0066】比較例2

5リットルセパラブルフラスコに水5000 g、MTMS 500 gを仕込み3時間攪拌混合したのち、1モル/リットル濃度のアンモニア水50ミリリットルを添加してPMSOシード粒子を形成させた。30分後、フラスコ中の液を一部採取し、コールターカウンターにてPMSO粒子の粒径測定を行ったところ、平均粒子径が2.520 μm であった。

【0067】次に、予め50リットルセパラブルポリエチレン容器に水33000 g、MTMS 3300 gを仕込み、3時間攪拌混合しておいた溶液中に、上記シード粒子液3430 gをゆっくりと添加したのち、1.5時間反応させ、25重量%アンモニア水500ミリリットルを添加して、さらに一晚攪拌して反応を終了させた。その後、湿式分級により微小粒子を取り除き、PMSO粒子を得た。

【0068】乾燥粉体として取り出したPMSO粒子についてSEMにて観察したところ、平均粒子径が6.005 μm 、CV値が1.51%であった。

【0069】次に、この乾燥粒子を、空気流量4リットル/分の条件で、室温から400℃まで昇温し、その温度で24時間保持して予備焼成したのち、800℃まで昇温し、その温度で9時間保持して本焼成した。本焼成後、室温まで冷却し、焼成粒子を取り出した。この焼成粒子についてSEMにて観察したところ、平均粒子径が4.937 μm 、CV値が2.19%であり、良くないものであった。

【0070】比較例3

特許登録第2512835号に記載されている方法に準

10

20

30

40

50

じ、TEOSのみを用いて、最初平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ のシード粒子を形成させ、続いて同じくTEOSを用いて下記平均粒径をステップとしたシリカ粒子の成長を行った。

$0\mu\text{m} \rightarrow 0.1\mu\text{m}$ (シード粒子の形成) $\rightarrow 0.25\mu\text{m}$

$\text{m} \rightarrow 0.8\mu\text{m} \rightarrow 1.5\mu\text{m} \rightarrow 2.4\mu\text{m} \rightarrow 3.9\mu\text{m} \rightarrow 4.9\mu\text{m} \rightarrow 5.9\mu\text{m} \rightarrow 6.5\mu\text{m} \rightarrow 6.6\mu\text{m}$
この際に所要した時間を表1に示す。

【0071】

【表1】

表1

粒子の成長 平均粒径 (μm)	成長工程 必要日数	濃縮工程 必要日数	分級工程 必要日数	合計必要日数
0.1 \rightarrow 0.25	1日	1日	—	2日
0.25 \rightarrow 0.8	1日	1日	365日	約1年
0.8 \rightarrow 1.5	1日	1日	180日	約180日
1.5 \rightarrow 2.4	1日	1日	100日	約100日
2.4 \rightarrow 3.9	1日	1日	10日	12日
3.9 \rightarrow 4.9	1日	1日	5日	7日
4.9 \rightarrow 5.9	1日	1日	3日	5日
5.9 \rightarrow 6.5	1日	1日	3日	5日
6.5 \rightarrow 6.6	1日	1日	1日	3日
合 計				約1.8年

【0072】表1から分かるように、実施例2と同等の平均粒径を有するシリカ粒子を得る場合、TEOSのみを用いると約1.8年の期間が必要であった。シード粒子の形成と、成長反応毎に濃縮工程および分級工程を必要とするため、工程が増加し、製造日数が増加する。ちなみに、濃縮工程は有機溶媒や触媒を除去する工程であり、分級工程は、成長反応時に副生成物として生成する

20 極小(微小)粒子を除去する工程である。

【0073】

【発明の効果】本発明の方法によれば、液晶表示装置用スぺーサや標準粒子などとして好適な粒径($3\sim 10\mu\text{m}$ 程度)を有し、かつ粒径分布が高度に単分散なシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 直樹
岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部
日東化成株式会社内
(72)発明者 川島 淳二
岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部
日東化成株式会社内

Fターム(参考) 2H089 LA07 LA19 MA01X MA04X
NA17 NA60 PA06 QA12 QA13
QA14
4G072 AA25 GG01 GG03 HH30 RR01
RR13 UU07 UU30